

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **01-204434**

(43)Date of publication of application : **17.08.1989**

(51)Int.Cl.

**H01L 21/316**  
**C23C 16/30**  
**C23C 16/44**  
**H01L 21/318**

(21)Application number : **63-029459**

(71)Applicant : **NEC CORP**

(22)Date of filing : **09.02.1988**

(72)Inventor : **ISHIKO MASAYASU**

## (54) MANUFACTURE OF INSULATING THIN FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To control the formation of a film in the order of an atomic layer with good reproducibility over a wide area, by supplying a halogen compound incorporating a silicon element on a substrate, and alternately repeating a step for forming an adsorbing layer and a step for introducing at least one of nitrogen, oxygen or gas of a compound of nitrogen or oxygen.

**CONSTITUTION:** A first step is a step wherein a silicon compound or its radical is attached on the surface of a substrate. Adsorbing conditions and manufacturing conditions are selected so that adsorbing energy of the adsorbing species of the silicon compound and the like into a ground is higher than adsorbing energy of adsorbing species into an existing adsorbing layer. Then, the conditions for forming a two-dimensional adsorbing layer are obtained. In a second step, the adsorbing layer which is formed in the first step is oxidized or nitrided. The first and second steps such as these are alternately performed. In this way, a uniform thin film characterized by excellent film thickness control in the order of an atomic layer and excellent reproducibility in the substrate having a large area can be formed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-204434

⑤Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成1年(1989)8月17日

H 01 L 21/316

6708-5F

C 23 C 16/30

7217-4K

16/44

7217-4K

H 01 L 21/318

B-6708-5F 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑥発明の名称 絶縁薄膜の製造方法

②特 願 昭63-29459

②出 願 昭63(1988)2月9日

⑦発 明 者 石 子 雅 康 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑦出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号

⑦代 理 人 弁理士 内 原 晋

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

絶縁薄膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 少なくとも1以上のシリコン元素を含むハロゲン化合物あるいはそのラジカルを基板表面に供給し、付着させる第1の工程と、窒素あるいは酸素あるいはそれらの化合物気体のうち少なくとも1以上の気体を基板表面に供給する第2の工程とを交互におこなうことを特徴とする絶縁薄膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は絶縁薄膜の製造に関する。

〔従来の技術〕

近年、電子装置素子の小型化、高性能化、性能向上の手段として絶縁薄膜が非常に重要な働きを

するようになった。特にシリコンを含む絶縁薄膜は、薄膜トランジスタや各種半導体素子のゲート絶縁膜やキャパシター用絶縁薄膜等、その性能が素子特性に大きな影響をおよぼす。更にパッシベーションや層間絶縁に使用する絶縁薄膜は、信頼性向上に必要不可欠である。このような絶縁薄膜は従来、常圧あるいは減圧下での化学的気相成長技術や塗布法など化学的方法や真空蒸着法やスパッタリング法など物理的方法で製造されている。〔発明が解決しようとする課題〕

絶縁薄膜の応用範囲が広がるにつれ、大面積基板上に均一に再現性よく成膜する必要性が高まってきた。特にディスプレイ用薄膜素子では重要な問題である。従来技術では成膜中のガス流量・圧力の精密制御や蒸発量・投入電力、基板温度とその分布、ガスの流れ方の検討や基板回転等、非常に多くの製造パラメータの注意深い管理が必要であった。その他成膜時間の精確な制御により、間接的な膜厚制御をしていた。このように、薄膜製造パラメータは多岐にわたり、かつその制御に

多大な努力が払われているのが現状である。しかしながら、基板の大型化とともに、再現性よく均一な膜厚を有する絶縁薄膜形成は、ますます困難になってきている。特にディスプレイパネル用絶縁薄膜は、基板が非常に大きい上に、例えば膜厚の変動がパネルの性能や信頼性に影響を与える。

更に近年盛んに研究されている超薄膜を利用した新しい案子も、原子層オーダーの成長速度制御を正確に、再現性よくおこなう製造技術が不可欠である。しかし、前記のごとく、従来技術ではこのような要求を満たすことが困難であった。

本発明の目的は、広い面積にわたり再現性よく原子層オーダーの成膜制御が可能である新しい絶縁薄膜製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明による絶縁薄膜製造方法は、少なくとも1以上のシリコン元素を含むハロゲン化合物あるいはそのラジカルを基板表面に供給し、付着させる第1の工程と、窒素あるいは酸素あるいはそれらの化合物気体のうち少なくとも1以上の気体を

では多層吸着を防止する。このため、この吸着層は2次元的になっていると考えられる。更にハロゲン化合物は適当な温度で酸化あるいは窒化の反応をスムーズにおこなう。また、このハロゲン化合物を使用した場合、吸着層被覆率が1以下であっても、本発明の第1及び第2の工程をくり返すことで均一な薄膜を形成できた。これはハロゲン化合物を使用すると局所的な多層吸着層が生じないことを示唆している。

第2の工程は、第1の工程で形成したシリコン・ハロゲン化合物あるいはそのラジカルでなる吸着層を酸化あるいは窒化させる工程である。この工程は表面吸着層のみを反応させるものであり、窒素、酸素あるいはそれらの化合物気体の導入後非常に早い段階で該表面反応は終了する。表面化学反応が生じる吸着層の下地層は前段階で酸化あるいは酸化反応がおこなわれている。したがって、この表面反応が終了した以降、何ら不都合な反応は生じない。またこの理由により、大面積基板に形成された吸着層を均一に窒化あるいは酸化せし

基板表面に供給する第2の工程を交互におこなうという構成を有している。

〔作用〕

第1の工程は基本表面にシリコン化合物あるいはそのラジカルを付着させる工程である。このとき吸着エネルギーの不充分による表面からの脱離あるいは吸着分子間の立体障害等により、吸着層の被覆率が1以下となることがある。しかし、この場合重要なことは、ヴォルマーウェーバ様式の島状多層吸着成長を生じさせないことである。即ち、シリコン化合物等の吸着種が吸着する下地への吸着エネルギーの方が、既吸着層への該吸着種吸着エネルギーより高くなるように吸着種形態や製造条件を選択すれば2次元吸着層形成条件が得られる。本発明者は各種シリコン化合物を用い、その条件を探索した。その結果、シリコンのハロゲン化合物あるいはそのラジカルが適当であることが明らかとなった。その理由は、今のところ明確ではないが、例えばシリコン塩化物は、 $\text{SiCl}_2$  や  $\text{SiCl}_4$  の形で吸着し、塩素が適当な温度の下

めることも可能になった。

このように、第1の工程における吸着層形成および第2の工程における既吸着層の酸化、窒化という作用を利用し、原子層オーダーで薄膜形成をおこなっている。すでに述べたように前述の作用は広い範囲にわたって均一に生じさせることが可能である。即ち、従来技術では困難であった、広い範囲にわたって均一な絶縁薄膜を原子層オーダーで制御し、形成することを可能とした。装置固有のガスの流れや反応炉内・基板内温度分布の均一化や基板移動・回転など、従来均一な絶縁膜形成に必要であった多くの工夫を不用とした。

一方、第1の工程と第2の工程を1サイクルとし、その1サイクルで原子層オーダーの成長をおこなう方法であるため、成膜に必要とされる時間は従来技術のものより長くなる。しかし、前述の作用を利用している為、大面積基板を多数枚一度に処理しても、均一な膜厚を有する絶縁薄膜を再現性よく形成できる。したがって、本発明による絶縁薄膜製造の総合的スループットは決して低くな

い。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。

〔実施例1〕

本発明に使用した絶縁薄膜製造装置のブロック図を第1図に示す。本実施例ではジクロロシランを第1の工程用出発原料として用いた。本実施例では窒化シリコン薄膜の製造手順を述べる。第2の工程に使用した気体は100%のアンモニア $\text{NH}_3$ である。第1図に示すように、石英製の反応室1にはジクロロシラン供給系、アンモニア供給系および置換ガス( $\text{Ar}$ )供給系の3系統が接続されている。大型の基板5を数枚反応室1に導入した後、反応室を $10^{-4}$  Torr以下まで排気する。このとき、酸素、 $\text{H}_2\text{O}$ 等の残留ガス背圧をできるだけ低くすることが重要である。成膜速度が低い分、残留ガスの膜質におよぼす影響が大きいためである。ジクロロシランおよびアンモニア供給系に接続されている三方弁2、3をそれぞれ制御し

アンモニアを基板上に供給する。これはシリコン化合物吸着層を窒化させる第2の工程である。この第2の工程終了後、1秒間ガス置換をおこなう。以上一連の手順を1サイクルとして、所定のサイクル数だけくり返す。

1サイクルで1分子層の成長ではなかったが、成長膜厚は正確にサイクル数に比例していた。またその再現性も確認した。即ち本発明による製造法は、原子層オーダーの成膜制御が可能であった。基板内の膜厚分布は±1%以下と非常に均一であった。本実施例ではジクロロシランを用いたが、他にトリクロロシラン、四塩化シリコン等を用いてもよい。更にアンモニアの代わりに酸素、 $\text{H}_2\text{O}$ 等を使用してシリコン酸化膜を製造することができた。あるいはアンモニアと $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ の混合気体を使用することにより、酸化窒化シリコン薄膜を形成することもできた。このとき薄膜中の酸素と窒素の割合は、供給混合ガスの酸素と窒素の割合にて調整できた。

このように、各種ガスの組み合わせでもシリコン

でジクロロシランおよびアンモニアを交互に反応室1に導びく。三方弁2、3はマイクロコンピュータにより制御されている。電気炉6により基板加熱をおこなう。約800℃まで加熱する能力がある。本実施例では、最初700℃まで加熱した後、300℃で安定化させる。まずジクロロシランおよびアンモニアをそれぞれ排気側に流し安定化させる。次に置換ガス( $\text{Ar}$ )を反応室に導入する。このとき反応室内の圧力が1 Torr前後となるように、圧力調整バルブ7を調整する。またこのときジクロロシラン、アンモニア供給ラインの圧力が5 Torr以上となるように圧力調整バルブ12、14を調整する。まず2秒間三方弁2を操作して反応室側開、排気側閉として、反応室にジクロロシランを供給する。これはジクロロシランを基板表面上に付着させ、シリコン化合物の吸着層を形成する第1の工程である。次に1秒間三方弁2を反応室側閉とし、ジクロロシランの供給を終了させ、反応室内のガスを置換する。次に三方弁3を2秒間、反応室側開、排気側閉としてア

系絶縁薄膜が形成でき、第1の工程および第2の工程で使用する気体を特に限定するものではない。しかし、ジクロロシラン、トリクロロシラン、四塩化シリコン等、使用する気体で基板温度等の製造条件はいくらか異っていた。

尚、本実施例における窒化シリコン成膜では、基板温度200~600℃の範囲で同様な効果があった。しかし、200℃以下では吸着種の付着率(あるいは被覆率)低下や表面反応の低下等によって膜の成長が認められなかった。また600℃以上ではジクロロシランの分解が進み、3次元成長が始まり均一な薄膜成長には不適当であった。

〔実施例2〕

本実施例に使用した絶縁薄膜製造装置のブロック図を第2図に示す。この装置は実施例1で使用する装置と基本的には同じである。ジクロロシラン供給系および酸素供給系ともにラジカル生成器26、27が新たに追加されている点が異なる点である。ラジカルは高周波、マイクロ波あるいは直流高電圧等による放電現象や光照射によ

て生成される。本実施例ではマイクロ波放電を利用して、ラジカルを生成している。基板22は大型のガラス基板を用いた。反応室21にガラス基板数枚を導入し、 $10^{-4}$  Torr以下の真空にする。真空に到達後、基板を250℃に加熱する。手順は実施例1と同様に2秒間ジクロロシランのラジカルを供給、1秒間の置換、2秒間の酸素ラジカルの供給、再び1秒間の置換をする。以上一連の手順を1サイクルとし、所定の回数だけくり返す。成膜された膜は高い絶縁性を有する酸化ケイ素薄膜であった。膜厚分布は±1%以内と非常に均一であり、かつピンホール等の欠陥はほとんどないスムーズな表面を示していた。成長膜厚は正確にサイクル数に比例し、その再現性も良好であった。

尚、ラジカル生成器はどちらか一方だけ動作させても同様な効果を得ることができた。即ち、酸素や酸素だけをラジカル化させ第2工程の表面反応の活性化・低温化を図り、第1の工程の吸着反応の基板温度とのマッチングをする。あるいはその逆に、第1の工程の活性化・低温化を図るため

返した後、第2のサイクルに移る。第2のサイクルは以下に述べる一連の手順をいう。まず、2秒間ジクロロシランを供給し、1秒間ガス置換をおこなう。その後2秒間 $N_2O$ のみを導入し、再び1秒間のガス置換期間をおく。

この第2のサイクルを2回くり返した後、再び第1のサイクルにもどる。以上第1および第2のサイクルをまとめて1サイクルとし、所定のサイクル数だけくり返す。成長膜厚は正確にサイクル数に比例し、その再現性も高かった。成膜された薄膜は酸化シリコン並みの絶縁破壊電界を有するとともに、窒化シリコン並みの高い誘電率を有していた。これは、ゲート絶縁用やキャパシター用として、非常に有効である。また $Na^+$ など可動イオンに対するバリアー効果が窒化シリコン並みに高いという特徴があった。

尚、第1の工程に使用する気体はトリクロロシラン、四塩化シリコン等でもよい。第2の工程に使用する気体も目的に応じて各種ガスの組み合わせをしても、同様の効果を得ることができる。

にジクロロシランをラジカル化させても同様である。また、第1の工程で使用する原料もトリクロロシラン、四塩化シリコンとしてもよい。同様に第2の工程に使用する原料も酸素、酸素と $N_2O$ 、アンモニアと酸素、 $H_2O$ 、酸素と酸素、酸素と $H_2O$ 等各種組み合わせで2以上の混合ガスを使用しても同様な効果を得ることができる。

#### 〔実施例3〕

本実施例に使用した絶縁薄膜製造装置のブロック図を第3図に示す。この装置は第2の工程で使用する気体、アンモニアと $N_2O$ がそれぞれ別々の供給系より導入できる構造となっている。基板43は単結晶シリコンであり、反応室41に数枚導入し真空に引いた後、約300℃に加熱されている。まず2秒間ジクロロシランを供給し、1秒間ガス置換期間をおく。ここで置換ガスはArであり、1~5 Torr常に反応室に流している。その後2秒間アンモニアのみを導入し、再び1秒間ガス置換をおこなう。この一連の手続きを第1のサイクルと呼ぶ。この第1のサイクルを6回くり

更に、すでに実施例2で述べたように、第1の工程で使用するジクロロシランあるいは第2の工程で使用するアンモニアあるいは $N_2O$ のうち少なくとも1つ以上をラジカル化させ、反応室に導入してもよい。これにより各工程の吸着・表面化学反応の基板温度の最適化、低温化を図ることができた。このようにしても成膜膜厚の均一性絶縁性等の膜質、あるいは原子層オーダーの膜厚制御性および再現性が優れているという本発明の効果を達成することができた。

#### 〔実施例4〕

本実施例に使用した絶縁薄膜製造装置は実施例3で使用した装置と全く同じである。基板は単結晶シリコンであり、反応室に数枚導入し真空に引いた後、約300℃に加熱させておく。まず2秒間ジクロロシランを導入し、1秒間のガス置換期間をおく。次に2秒間アンモニアを導入し、再び1秒間ガス置換をおこなう。以上一連の手順を200回くり返しておこなう。次に50回上記の手順をさらにくり返した後、51回目の第2の工

程で $N_2O$ を流す。このときアンモニアは流していない。次に49回ジクロロシラン-アンモニアの手順をくり返した後、2回第2の工程に $N_2O$ を流す。以下同様な手順で、少しずつジクロロシラン- $N_2O$ の工程を増してゆき、 $SiO_x$ の成膜に近づける。成膜した膜は広い面積にわたり、誘電率、屈折率が膜厚方向に変化している酸化窒化シリコン薄膜であった。このように第2の工程に使用する気体を成膜中変化させてゆくことも可能である。膜厚方向に希望する組成を有する薄膜を大面積基板上に原子層オーダーの均一性をもって、再現性よく製造できた。

#### 〔発明の効果〕

シリコン元素を含むハロゲン化合物を基板上に供給し、吸着層を形成する第1の工程と窒素あるいは酸素あるいはそれらの化合物気体のうち、少なくとも1以上を導入する第2の工程を交互に繰り返すことにより絶縁薄膜を製造する本発明による方法は、以下の効果があった。第1に原子層オーダーで膜厚を制御することができる。第2に大

面積基板を多数枚一度に処理しても、再現性よく均一な薄膜形成が可能であった。第3に本発明による製造方法により、薄膜製造装置の構造を、従来のものより簡単にすることができた。これは本発明による製造方法が、ガスの流れ方や基板回転等、装置上特別な工夫をしなくても、均一な薄膜が形成できるためである。第4に、原子層オーダーで薄膜組成を制御することができた。この効果を利用して、超格子構造等、精密な組成制御を必要とするデバイス製造等、新しい絶縁薄膜の応用を可能とした。第5に、ガス流量・圧力等の製造パラメータの精密制御を不用としたため、従来よりプロセス全体の自動化、省力化ができた。

以上述べたように、本発明は多くの効果を有し、薄膜トランジスタ等、多くの応用が考えられている。

#### 4. 図面の簡単な説明

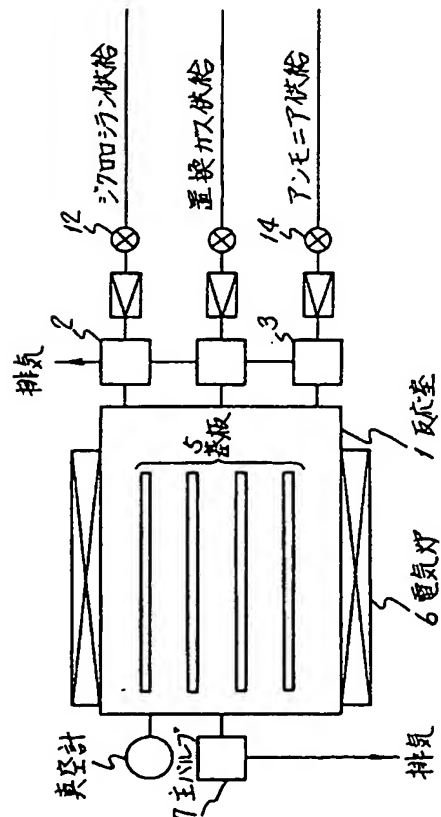
第1図は本発明の実施例1に使用した絶縁薄膜製造装置のブロック図である。

第2図は本発明の実施例2に使用した絶縁薄膜製造装置のブロック図である。

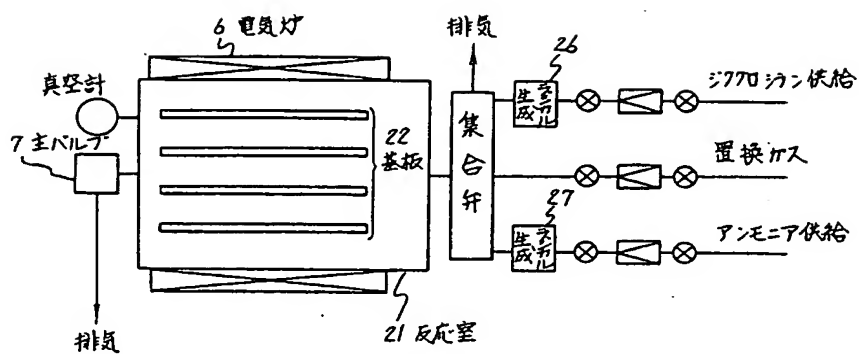
第3図は本発明の実施例3および実施例4に使用した絶縁薄膜製造装置のブロック図である。

1, 21, 41……反応室、2, 3……三方弁、5, 22, 43……基板、6……電気炉、7……主バルブ、26, 27……ラジカル生成器、12, 14……圧力調整バルブ。

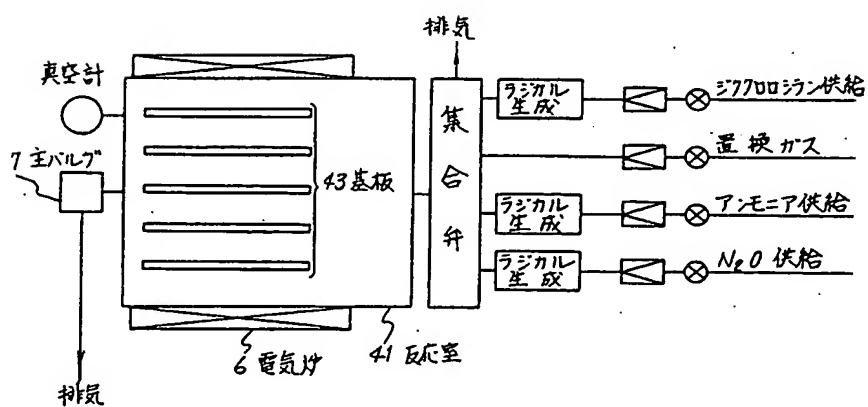
代理人 弁理士 内 原 晋



第1図



第 2 図



第 3 図